論文

シュウ酸による含 Sm 有機相からの晶析逆抽出*

葛谷 俊博¹ 新苗 正和² 福中 康博³

Precipitation Stripping of Samarium Oxalate from Samarium-Loaded Organic Solution

by Toshihiro KUZUYA¹, Masakazu NIINAE² and Yasuhiro FUKUNAKA¹

1. Department of Energy Science & Technology, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501

2. Department of Earth Resources Engineering, Kyoto University

Precipitation stripping phenomena of samarium oxalate from samarium-loaded D2EHPA solution were studied with a conventional impeller. The effect of intensified mixing induced by ultrasonic irradiation was also examined. Morphological variation as well as size distribution of precipitated samarium oxalate were observed with processing factors such as pH value, $C_2H_2O_4$ concentration, samarium concentration and D2EHPA concentration under ultrasonic irradiation.

The needle-like precipitate was identified as $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ by XRD. Its shape was not significantly influenced by $C_2H_2O_4$ concentration, samarium concentration and D2EHPA concentration. The average size of precipitates was $4\mu m$ at a rotational speed of impeller of 800 rpm. It decreased to $2\mu m$ at 1,300 rpm. However, the size reduction effect caused by ultrasonic irradiation was not so evident as observed in cobalt oxalate precipitation. Plate-like morphology appeared by the addition of HCl to aqueous phase.

KEY WORDS : Ultrasonic, Oxalic Acid, Precipitation Stripping, Morphology, Samarium Oxalate

1. 緒 言

近年、希土類元素の相互分離に、溶媒抽出法が工業的に定着しつつある。この方法は、目的金属の抽出、有機相の洗浄、目的金属の逆抽出の3工程からなる。目的金属は最後の逆抽出においてイオンとして鉱酸などにより回収され、次の工程に送られる。晶析逆抽出法は、最後の逆抽出工程で目的金属をイオン種の形態としてではなく、不溶解塩や酸化物粒子の形態で直接回収する方法である(奥田ら, 1986; 芝田ら, 1988, 1994; Doyle, 1992; Konishi et al., 1993, 1994; 佐貫ら, 1994)。

希土類の晶析剤としてシュウ酸がしばしば利用される。希土類のシュウ酸塩は、800~900℃で加熱することにより容易に分解し、付加価値の高い酸化物微粒子が得られる。また溶解度積が 10^{-30} のオーダーと非常に小さく、酸性領域においてもほとんど溶解しない(加納・柳田; 1980)。このことから逆抽出水相の鉱酸の代わりにシュウ酸を用いることにより有機相中の希土類元素を直接、シュウ酸塩微粒子として回収することができる。

本研究では、希土類元素の代表として Sm をとりあげ、その晶析逆抽出を行った。著者らは前報(葛谷ら, 1999)において Co-D2EHPA 有機相から Co の晶析逆抽出を行い、超音波の照射により析出粒子が微細化することを報告した。Pierce and Peck (1960)によれば、D2EHPA を抽出剤として用いたとき、Sm は

Co に比べその分配曲線が大幅に酸性側に片寄って存在する (Fig. 1 参照)。したがって Sm の晶析逆抽出実験を行えば Co のそれとかなり異なる晶析挙動が見られると予想される。本報では、新たに光回折式粒度分布測定装置を導入して、析出粒子に及ぼす晶析逆抽出操作因子の効果もあわせて検討した。

2. 実験方法

2.1 実験用有機相と水相の調製

2.1.1 実験用有機相の調製 di-(2-ethylhexyl) phos-

Fig. 1 Extraction of samarium and cobalt by a solution of D2EHPA in toluene. (Pierce and Peck, 1960)
Temperature = 298 K; O/A = 1
Sm: Extraction from an aqueous perchloric acid solution.
Co: Extraction from an aqueous nitric acid solution.

* 1999年1月5日受付 1999年5月25日受理

1. 京都大学大学院生 大学院エネルギー科学研究科エネルギー応用科学専攻
2. 正会員 工博 京都大学助手 大学院工学研究科資源工学専攻
3. 正会員 工博 京都大学助教授 大学院エネルギー科学研究科エネルギー応用科学専攻

[著者連絡先] FAX 075-753-4719 (京大・資源エネルギー学講座)

キーワード: 超音波, シュウ酸, 晶析逆抽出, 粒子形態, シュウ酸サマリウム

phoric acid (D2EHPA, (株)ナカライテスク)を所定濃度になるようにベンゼンで希釈して有機相とした。そして、酸化サマリウム((株)和光純薬工業, Sm_2O_3 99.9%)をHClで溶解した水溶液からSmを前述の有機相に抽出した。それを86.4 ks 静置後、有機相を分取した。その後、遠心分離により水分を除去し、晶析逆抽出実験に有機相として供した。

2・1・2 逆抽出用水相の調製 シュウ酸2水和物((株)ナカライテスク)を蒸留水に溶解し逆抽出用水相とした。逆抽出水相中のシュウ酸濃度は比較を容易にするため、前報(葛谷ら, 1999)におけるCoの晶析逆抽出の場合と同様のpH範囲になるように調整した。また必要に応じてHClを、その濃度が $0.01 \text{ mol/dm}^3 \sim 0.2 \text{ mol/dm}^3$ になるように逆抽出用水相に添加した。使用した薬品は酸化サマリウムを除き、すべて特級試薬である。

2・2 晶析逆抽出実験

上述の逆抽出用水相と有機相を 20 cm^3 ずつ採取し、Fig. 2に示す反応容器に満たした。インペラまたはインペラと超音波発生装置(周波数: 20 kHz , 創造科学社製)の併用により、2液相をエマルション化し、晶析逆抽出実験を行った。生成した粒子は、 $0.2 \mu\text{m}$ のメンブランフィルタで濾過し、アセトンにより付着有機物を洗浄した後に蒸留水で置換した。そして、真空乾燥器により86.4 ks 乾燥した後、X線回折、SEMおよび粒度分布測定に供した。これらの2種類の異なる攪拌方法に基づく合成法を超音波非照射系および超音波照射系合成法と呼ぶことにする。

2・3 分析方法

2・3・1 Sm濃度の定量と晶析率の測定

水相中のSm濃度は原子吸光法により定量した。有機相中のSm濃度は、 1 mol/dm^3 のHCl水溶液で逆抽出をした後に、逆抽出水相中のSmを原子吸光法で定量することにより求めた。なお、 1 mol/dm^3 のHCl水溶液で有機相中のSmが、水相中にほぼ100%逆抽出されることは予備実験で確認済みである。晶析率の時間変化を調べる場合には、 $0.2 \mu\text{m}$ のメンブランフィルタにより晶析物を捕集し、その乾燥重量から晶析率を計算した。

2・3・2 油滴径の測定 油滴径は、多重散乱を防ぐため光路長 $100 \mu\text{m}$ の光学セルを用い、光回折式粒度分布測定装置(SALD-2000J, (株)島津製作所)を用いて測定した。

2・3・3 粒子形態の観察 試料 0.01 g をエタノール 100

Fig. 2 Schematic diagram of the experimental apparatus for precipitation stripping with ultrasonic wave.

cm^3 中に分散させ、その 5 cm^3 をポリカーボネイトメンブランフィルタ上に展開したものをSEM観察用試料として用いた。粒度分布は、光回折式粒度分布測定装置を用いて測定した。

3. 実験結果および考察

3・1 晶析逆抽出反応とその反応機構

本実験で得られる晶析物はX線回折の結果から、いずれの条件下においてもシュウ酸サマリウム10水和物($\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$)であった。また本系で得られた晶析物に顕著な優先配向性は認められなかった(Fig. 3)。シュウ酸サマリウムの晶析逆抽出反応は、次のような反応を介して進行すると考えられる(Pierce and Peck, 1960; 佐貫ら, 1994)。

シュウ酸の解離

$$K_1 = 5.37 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$$

(298 K, Freiser and Fernando, 1967)

$$K_2 = 5.37 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

(298 K, Freiser and Fernando, 1967)

逆抽出反応

$$K_{\text{ex}}[\text{R}_2\text{H}_2]^3 = 10^{-1.90} \text{ mol}^3/\text{dm}^9$$

(D2EHPA: 20 vol %, Pierce and Peck, 1960)

晶析反応

$$K_{\text{SP}} \approx 10^{-31} \text{ mol}^5/\text{dm}^{15} \text{ (加納・柳田, 1980)}$$

式(1)~(4)から総括反応式は、

となる。

また、晶析条件は式(4)から次式により示される。

$$K_{\text{SP}} < [\text{Sm}^{3+}]^2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^3 \cdots \cdots (6)$$

逆抽出反応式(3)から

$$[\text{Sm}^{3+}] = \frac{[\overline{\text{SmR}_3} \cdot 3\text{RH}][\text{H}^+]^3}{K_{\text{ex}}[\text{R}_2\text{H}_2]^3} \cdots \cdots (7)$$

が得られる。さらに各シュウ酸化学種の物質収支式(8)と式(1)~(2)から式(9)が導かれる。

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of precipitates. (Co-K α /2 θ - θ)
[Sm] $_0$ = 0.01 mol/dm^3 ; [C $_2$ H $_2$ O $_4$] $_0$ = 0.02 mol/dm^3 ;
Reaction time = 300 s; Agitation speed = 1,300 rpm;
[D2EHPA] $_0$ = 0.2 mol/dm^3

$$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_a = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_a}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2}} \quad \dots\dots\dots (9)$$

また電気的中性の条件式は、

$$[\text{H}^+] = [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + 2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] - 3[\text{Sm}^{3+}] \quad \dots\dots\dots (10)$$

で示される。本実験条件下では式(10)右辺の最後の項は無視できるので、式(8)および(9)を用いて次のように書き直すことができる。

$$[\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + (K_1 K_2 - [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_a K_1)[\text{H}^+] - 2[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_a K_1 K_2 = 0 \quad \dots\dots\dots (11)$$

ただし、 K_1 、 K_2 はシュウ酸の酸解離定数、 K_{ex} は抽出定数、 K_{SP} はシュウ酸サマリウム溶解度積、 $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_a$ は水相中の初期

シュウ酸濃度、 $\overline{\text{HR}}$ および $\overline{\text{R}_2\text{H}_2}$ は、D2EHPA およびその 2 量体をそれぞれ表す (ただし水和水は式から省略した)。

これらの式から、晶析条件に与える水相中の pH、シュウ酸濃度、D2EHPA 濃度などの影響を見積もった。その結果から、基本実験条件 ($[\text{D2EHPA}]_0: 0.2 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_a: 0.02 \text{ mol/dm}^3$) のもとでは有機相中のサマリウム濃度が 10^{-5} mol/dm^3 以上になると水相中の Sm^{3+} イオンが溶解度積を超えて、晶析条件が満たされることがわかった。本研究では有機相中の初期 Sm 濃度を常に 0.01 mol/dm^3 以上に保ちながら、晶析実験の操作条件を変化させた際に、粒子形態や粒度分布がどのように変化するか、SEM、粒度分布測定装置等を用いて検討を行った。

3・2 SEM による晶析物の観察

シュウ酸濃度、Sm 濃度、抽出剤濃度、攪拌方法 (インペラ/インペラと超音波の併用)、攪拌強度 (インペラの回転速度や超音波出力) などの操作条件を変化させると析出粒子の大きさは変化した。しかし、HCl を添加すると Fig. 5 に示すように粒子形状は、針状から平板状に変化しはじめた。粒子形状が平板状に変化する原因として、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 HC_2O_4^- や Cl^- イオンなどの化学種の粒子表面への吸着などが考えられる。

3・3 粒度分布に及ぼす各操作因子の影響

3・3・1 超音波非照射系における実験

超音波非照射系で行った晶析逆抽出実験における Sm 晶析率の時間変化を Fig. 6 に示す。図中に前報 (葛谷ら、資源と素材投稿中) で報告した Co 晶析率の時間依存性も合わせて示す。Sm の晶析率は 300 s 程度で 85 % に達する。しかし、Co は晶析反応が遅いため 300 s でも 50 % 程度にすぎない。Fig. 7 に、シュウ酸サマリウム晶析物の粒度分布の時間依存性を示す。反応の初期段階に比較的大きな粒子が発生することがわかる。これは反応初期段階では乳化が不十分であることや、未反応のシュウ酸イオンが存在するためイオン強度が高く、凝集成長を促進するためと考えられる。また乳化開始後 300 s 後と 600 s 後の粒度分布に大きな差は見られなかった。これらの実験結果に基づいて、以降の実験では Sm の晶析逆抽出実験時間を 300 s に設定した。

Fig. 8 には晶析物の粒度分布の変化に及ぼす回転速度依存性を示す。回転速度が、800 rpm、1,000 rpm、1,300 rpm と増加するに伴い、平均粒子径は $3.7 \mu\text{m}$ から $1.9 \mu\text{m}$ に減少した。シュウ酸コバルトの場合、インペラの回転速度が 300 rpm において、

Fig. 4 Scanning electron micrograph of samarium oxalate particles precipitated under ultrasonic irradiation. $[\text{Sm}]_0 = 0.01 \text{ mol/dm}^3$; $[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4]_a = 0.02 \text{ mol/dm}^3$; Reaction time = 300 s; Agitation speed = 1,300 rpm; Ultrasonic power = 64 W; $[\text{D2EHPA}]_0 = 0.2 \text{ mol/dm}^3$

Fig. 5 Scanning electron micrograph of samarium oxalate particles precipitated with HCl addition. $[\text{Sm}]_0 = 0.01 \text{ mol/dm}^3$; $[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4]_a = 0.02 \text{ mol/dm}^3$; Reaction time = 300 s; Agitation speed = 1,300 rpm; Ultrasonic power = 64 W; $[\text{D2EHPA}]_0 = 0.2 \text{ mol/dm}^3$; $[\text{HCl}]_a = 0.2 \text{ mol/dm}^3$

Fig. 6 Precipitation rate of samarium and cobalt oxalate from D2EHPA extractant. $[\text{Sm or Co}]_0 = 0.01 \text{ mol/dm}^3$; $[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4]_a = 0.02 \text{ mol/dm}^3$; Agitation speed = 800 rpm; $[\text{D2EHPA}]_0 = 0.2 \text{ mol/dm}^3$

Fig. 7 Size distribution of samarium oxalate particles at various emulsification duration periods.
 $[\text{Sm}]_0 = 0.01 \text{ mol/dm}^3$; $[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4]_0 = 0.02 \text{ mol/dm}^3$; Agitation speed = 800 rpm; $[\text{D2EHPA}]_0 = 0.2 \text{ mol/dm}^3$

Fig. 8 Size distribution of samarium oxalate particles at various rotational speeds.
 $[\text{Sm}]_0 = 0.01 \text{ mol/dm}^3$; $[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4]_0 = 0.02 \text{ mol/dm}^3$; Reaction time = 300 s; $[\text{D2EHPA}]_0 = 0.2 \text{ mol/dm}^3$

長軸径は $50 \mu\text{m}$ 程度であった。そして回転速度の増加とともに長軸径は減少し続けたが、1,000 rpm 以上で $20 \mu\text{m}$ 程度に飽和した。(但し、シュウ酸コバルトの場合には光回折式粒度分布測定装置による測定は行われていないため、SEM での観察結果から長軸径を測定した。) 回転速度の増加とともに粒子が次第に微細化する原因として、乳化の促進に伴う逆抽出速度の増加、または、攪拌速度の増加に伴う核発生の促進などが考えられる (Grasie, 1984; Konishi et al., 1998)。

3・3・2 超音波照射系での晶析逆抽出実験

a) エマルジョンタイプと油滴径：晶析逆抽出反応では、有機相から水相への物質移動を伴う。このため界面積の大きさは逆抽出速度に大きく影響を与える。また粒子形態は、エマルジョンタイプや液滴径に影響されると考えられるので、それらの時間変化を観察した。超音波出力 64 W で超音波照射を開始して 60 s 経過した時点で得られるエマルジョンタイプは O/W (Oil in Water) であり、その液滴径は約 $0.4 \mu\text{m}$ 程度であった。60 s 以上超音波を照射してもエマルジョンタイプや液滴径に変化は見られなかった。さらに、超音波出力を増加させ、エマルジョン径の変化を調べたが、出力に依存せず $0.4 \mu\text{m}$ 程度であった。

Fig. 9(a)は、シュウ酸濃度を变化させたときの液滴 (油滴)

径分布を示す。シュウ酸濃度が増加しても油滴の平均径に変化は見られなかったが、油滴径分布の分散は大きくなる傾向が見られた。インペラによる攪拌を行う場合には、油滴の存在は肉眼でも明らかに観察された。このことからインペラによる攪拌の場合、油滴径は数百 μm 程度だと考えられる。有機相と水相の界面積は、 $3V/r$ (V : 内部液相の全体積, r : 液滴径) で評価できるので、超音波照射により有機相/水相間の界面積は 3 桁程度大きくなる。このため、超音波照射時の S_m の逆抽出速度は非照射系に比べ非常に大きくなり、析出粒子の微細化が期待される。なお本実験系では、攪拌方法 (インペラによる乳化/インペラと超音波の併用による乳化)、攪拌強度 (インペラの回転速度や超音波出力) をさまざまに変化させても、O/W エマルジョンしか観察されなかった。

b) 超音波照射効果：超音波を照射した場合のシュウ酸サマリウムの粒度分布を非照射系のそれと比較して Fig. 10 に示す。インペラの回転速度が 1,300 rpm の場合、平均粒子径は約 2

Fig. 9 Effect of initial oxalic concentration to size distribution of samarium oxalate particles and oil phase droplets.

(a) Oil droplets
 (b) Samarium oxalate particles
 $[\text{Sm}]_0 = 0.01 \text{ mol/dm}^3$; Reaction time = 300 s; Agitation speed = 1,300 rpm; Ultrasonic power = 64 W; $[\text{D2EHPA}]_0 = 0.2 \text{ mol/dm}^3$

Fig. 10 Effect of ultrasonic irradiation to particle size distribution.

(a) Samarium oxalate
 (b) Cobalt oxalate
 $[\text{Sm or Co}]_0 = 0.01 \text{ mol/dm}^3$; $[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4]_0 = 0.02 \text{ mol/dm}^3$; Reaction time = 300 s; Agitation speed = 1,300 rpm; $[\text{D2EHPA}]_0 = 0.2 \text{ mol/dm}^3$

μm であった。超音波を照射すると粒子径は減少するが、 $1.3\mu\text{m}$ までしか減少しない (Fig. 10(a))。参考のために同一の晶析逆抽出実験条件下で得られたシュウ酸コバルト晶析物の粒度分布を Fig. 10(b) に示す。Co の場合、超音波照射効果による晶析粒子の微細化効果は Sm の場合と比較して格段に大きいことがわかる。さらに Fig. 10(a) によれば、シュウ酸サマリウムの場合、超音波出力を 64 W 以上に増加させても平均粒子径は、ほとんど変化しなかった。そこで以後、Sm の晶析逆抽出実験は超音波出力 64 W 、攪拌速度 $1,300\text{ rpm}$ を基本条件とした。

c) シュウ酸濃度の影響: シュウ酸濃度が晶析物の粒度分布にどのような影響を与えるか検討を行った (Fig. 9(b))。水相中のシュウ酸濃度を 0.02 mol/dm^3 から 0.1 mol/dm^3 と変化させると、平均粒子径は $1.4\mu\text{m}$ から $1.7\mu\text{m}$ とわずかに増加した。連続相である水相中で晶析する粒子の平均径は不連続相である油滴径の 3~4 倍に過ぎない。一方、シュウ酸コバルトの場合、シュウ酸濃度の増加とともにアスペクト比が大きくなり、長軸径が油滴径 ($0.4\mu\text{m}$) の 50 倍程度まで成長し、繊維状析出物となった。シュウ酸濃度の増加に伴い粒子径が増加するのはイオン強度の増加に起因する凝集成長に基づくものと推定される (Konishi et al., 1998)。しかし本系ではシュウ酸コバルトの場合のような顕著な形態変化は見られなかった。

d) Sm 濃度の影響: Sm 濃度の変化に伴う粒子形態変化の検討を行った。Nd-Versatic Acid 10/シュウ酸系では、晶析反応は有機相中の Nd 抽出種の拡散が律速段階であると報告されている (Konishi et al., 1993)。本系でも、Sm 抽出種の有機相中での拡散が律速段階になっている可能性も考えられる。有機相中の Sm 濃度を 0.01 mol/dm^3 から 0.1 mol/dm^3 と増加させると、平均粒子径は $1.8\mu\text{m}$ から $1.6\mu\text{m}$ とわずかながら小さくなった。Sm 濃度が、 0.01 mol/dm^3 の場合と比較して 0.1 mol/dm^3 の場合は、有機相中の拡散抵抗の寄与はかなり小さくなり、逆抽出速度が増加することに起因して粒子径が若干減少したとも考えられる。

e) D2EHPA 濃度の影響: 有機相中の Sm 濃度を一定に保持し、D2EHPA 濃度のみを変化させ、その影響を検討した。式 (3) からわかるように有機相中のフリーな D2EHPA 濃度が増すと Sm の逆抽出速度が低下するだけでなく、有機相/水相界面を活性化したり有機相の粘性を増大させるなど、乳化状態にも大きな影響を与える可能性があると考えられる。しかし、D2EHPA 濃度を 0.1 mol/dm^3 、 0.2 mol/dm^3 、 0.5 mol/dm^3 、 1.0 mol/dm^3 と変化させたが、粒子径に大きな影響は見られなかった。

f) pH の影響: 水相中の pH を調整するために HCl を添加した。HCl 濃度が、 0 mol/dm^3 、 0.1 mol/dm^3 、 0.2 mol/dm^3 と増加すると粒子形態が若干変化する (Fig. 5 参照)。それとともに Fig. 11 に示すように、平均粒子径が $1.4\mu\text{m}$ から $2.2\mu\text{m}$ へと増加し、析出物粒度分布の標準偏差が 0.34 から $0.23\mu\text{m}$ へと減少した。HCl の添加は、カチオン交換反応である逆抽出反応を促進する。しかし、同時にシュウ酸イオン種 (HC_2O_4^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) の量は低下する。このためシュウ酸サマリウムの溶存濃度が上昇する可能性はあるが、HCl 濃度が 0.1 mol/dm^3 においても水相中に Sm イオンは検出されなかった。粒子の粗大化の理由として、HCl 濃度の増加によりイオン強度が高くなり凝集成長が促進されることなどが考えられる。

3・4 シュウ酸コバルト系との比較

D2EHPA-Co/シュウ酸系の晶析逆抽出反応に超音波を適用すると、Fig. 10(b) に示したように析出粒子が著しく微細化した。しかし、D2EHPA-Sm/シュウ酸系では、そのような微細化効果

Fig. 11 Size distribution of samarium oxalate particles under various initial hydrochloric acid concentrations. $[\text{Sm}]_0 = 0.01\text{ mol/dm}^3$; $[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4]_0 = 0.02\text{ mol/dm}^3$; Reaction time = 300 s ; Agitation speed = $1,300\text{ rpm}$; Ultrasonic power = 64 W ; $[\text{D2EHPA}]_0 = 0.2\text{ mol/dm}^3$

は顕著に認められなかった。Sm と Co の晶析逆抽出反応における物理化学的性質の差異として以下の事柄があげられる。

1) シュウ酸サマリウムの晶析反応は非常に速く、シュウ酸水溶液と Sm 塩水溶液を混ぜ合わせると即座に白濁沈殿する。しかし Co の場合、晶析反応は遅く、これら 2 種類の溶液を混ぜ合わせても 300 s では白濁しない。

2) $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ は溶解度が非常に小さく、各実験条件下で水相中において、Sm イオンは原子吸光法、EDTA 滴定法などの分析法では検出されなかった。一方で、 $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は溶解度が 3.46 mg/100 g (シュウ酸コバルト/溶媒 (水), 25°C) と比較的高い。

3) Fig. 1 で示したように Sm の分配係数 D は $\text{pH} = 1.8$ 付近で 10^3 程度であるのに対し、Co のそれはほとんど 0 に等しい (Pierce and Peck, 1963)。

このように物理化学的性質が異なる Sm と Co の晶析逆抽出反応における有機相と水相界面での 2 重境界膜モデルを考察する。分配係数 D の大きな差によって Sm の場合には水相境界膜内の濃度勾配はほとんど認められないのに対して、Co の場合には大きな濃度勾配が存在することが予想される。すなわち、本実験の基本操作条件である初期 $\text{pH} 1.8$ 付近では、前者の反応系において、有機相/水相界面における逆抽出反応抵抗が大きい (場合によっては有機相中での物質移動抵抗にも) と考えられる。それに対し、シュウ酸コバルトの場合、晶析逆抽出反応は水相中での晶析反応速度や水相中での物質移動速度に律速されると考えられる。

その結果として Co の場合、その粒子形態は、系の攪拌強度、シュウ酸濃度、 pH に大きく影響される。それに対し、Sm のように水相中にイオン種の形態で存在できず、有機相/水相界面付近で直ちに晶析する場合、攪拌強度による影響は Co の場合と比較して顕著に認められないのであろう。

4. 結 言

Sm-D2EHPA 有機相を、シュウ酸水溶液と混合攪拌し晶析逆抽出を試みた。本研究では、攪拌装置にインペラや超音波発生装置を用い、液組成などを変化させ生成される晶析物の形態変化を X 線回折、SEM、光回折式粒度分布測定装置を用いて検討を行った。

得られた結果を要約すると次のようになる。

(1) 本実験で得られた晶析物は、 $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ であった。

(2) 超音波照射系で得られる粒子は超音波非照射系で得られるものより小さくなった。しかしシュウ酸コバルトの場合に比べその変化の程度は小さく、また 64 W 以上ではその効果はほとんど認められなかった。

(3) 超音波照射系においてシュウ酸濃度、Sm 濃度、D2EHPA 濃度や HCl 添加の影響を調べた。粒子形状は、ほとんどすべての晶析条件で針状を示したが、HCl を添加すると不規則な平板状粒子に変化した。

謝辞 本研究を遂行するに当たり SEM 観察において御助力を頂いた、京都大学材料工学教室の中川 勇技官に感謝の意を表す。また本研究の一部は、文部省科学研究費補助金（奨励研究(A), No.09751033 および基盤研究(B)(2), No.10555349) の補助を受けたことを明記する。

引用文献

- Doyle, F. M. (1992): Hydrometallurgy, Vol. 29, p. 527-543
- Freiser, H. and Fernando, Q. 共著, 藤永太一郎・関口栄一共訳 (1967): イオン平衡 (第3版), p. 249, (株)化学同人
- Graside, J. (1985): Chem. Eng. Sci., Vol. 40, p. 3-26
- 加納 剛・柳田博明 (1980): レアアース・その物性と応用 (第5版), p. 71-72, (株)技報堂出版
- Konishi, Y., Asai, S. and Murai, T. (1993): I & EC Research, Vol. 32, p. 937-942
- Konishi, Y., Kawamura, T. and Asai, S. (1993): I & EC Research, Vol. 32, p. 2888-2891
- Konishi, Y., Kawamura, T. and Asai, S. (1994): Metall. Mater. Trans. B, Vol. 25B, p. 165-170
- Konishi, Y., Noda, Y. and Asai, S. (1998): I & EC Research, Vol. 37, p. 2093-2098
- 葛谷俊博・新苗正和・福中康博・小野勝敏 (1999): 資源と素材, Vol. 115, p. 597-602
- 奥田晃彦・芝田隼次・佐野 誠・西村山治 (1986): 日本鉱業会誌, Vol. 102, p. 869-874
- Pierce, T. and Peck, P. (1963): Analyst, Vol. 88, p. 217-221
- 佐貫須美子・杉山明夫・常川 稔・門町清隆・新井甲一 (1994): 日本金属学会誌, Vol. 58, p. 1271-1278
- 芝田隼次・奥田晃彦・佐野 誠・西村山治 (1988): 日本鉱業会誌, Vol. 104, p. 97-102
- 芝田隼次・野田 哲・真下美紀 (1994): 資源と素材, Vol. 110, p. 185-189